

05

Деградация кристаллической структуры керамики ZnS при абразивном повреждении

© И.П. Щербаков,¹ А.А. Дунаев,² А.Е. Чмель¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² АО НИТИОМ ВНЦ „ГОИ им. С.И. Вавилова“,
199034 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: chmel@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 10 марта 2017 г. В окончательной редакции 17 октября 2017 г.)

Стойкость к пылевой и дождевой эрозии оптических элементов на основе керамики ZnS обычно оценивается по потере массы материала в направленном потоке твердых частиц или атмосферных осадков. Механизм деградации и разрушения поверхностного слоя оптического элемента в этом случае остается вне рассмотрения. Методом фотолюминесценции (ФЛ) исследован отклик кристаллической решетки на абразивное воздействие и образование скола в керамиках ZnS, различающихся технологией получения и соответственно размером зерен на два порядка величины. Показано, что при абразивной обработке образцов происходят изменения в спектрах, характерные для деградации кристаллической решетки зерен материала. На поверхностях сколов спектры ФЛ показали почти полное разрушение структуры зерен-кристаллитов размером от 1–2 до 100–200 μm .

DOI: 10.21883/JTF.2018.04.45736.2245

Введение

Благодаря прозрачности в широком ИК диапазоне (8–14 μm), оптические конструкционные элементы из полупроводниковых керамик ZnS применяются как элементы защитных люков и линзовой оптики, в том числе для изделий, испытывающих воздействие атмосферных осадков и твердых пылевых частиц [1]. Ввиду того, что материал ZnS обладает высокой пластичностью и соответственно низкой стойкостью к сохранению геометрии при внешнем механическом воздействии, проблема эрозии изделий в течение длительного времени привлекает внимание специалистов [2–5]. При этом оценки стойкости к эрозии обычно производятся посредством измерения потери массы изделия при абразивном воздействии твердых частиц [6] или с помощью определения состояния поврежденной поверхности методом оптической микроскопии [5].

В настоящей работе степень деградации кристаллической решетки керамики ZnS при механическом повреждении оценивалась методом фотолюминесценции (ФЛ), спектр которой позволяет оценить совершенство кристаллитов по интенсивности структурно-чувствительных пиков стимулированной эмиссии. Исследован отклик кристаллической структуры керамики ZnS на абразивную обработку полированных образцов, имитирующую жесткое действие пылевых частиц и атмосферных осадков. С целью сравнения эффекта точечного повреждения поверхности зернами абразива с макроскопическим разрушением материала, также был проведен спектроскопический анализ поверхностей сколов образцов керамики.

Образцы

Образцы керамик были приготовлены методом горячего прессования (hot pressing, HP) тонкодисперсного порошка и физическим осаждением из паровой фазы (physical vapor deposition, PVD). Прессование порошка проводилось в вакууме 1.33 Па при температуре 1050°C под одноосным давлением 200 МПа в течение 0.5 h. Физическое осаждение из паровой фазы осуществлялось в вакууме 0.1 Па при температуре испарения сырья 1000–1100°C и температуре конденсации 950–1050°C.

Использование двух методов приготовления керамик ZnS позволило получить образцы с размерами кристаллитов, различающихся на два порядка величины. На рис. 1 можно видеть, что размер зерен-кристаллитов после HP не превышает 1–2 μm (рис. 1, a), тогда как размер кристаллитов в образце, полученном методом PVD составлял 100–200 μm (рис. 1, b).

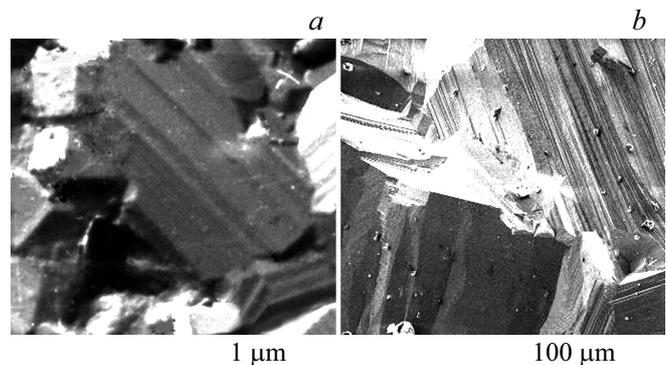


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии образцов керамики ZnS, полученных методами HP (a) и PVD (b).

Образцы вырезались в форме полированных дисков диаметром 20–30 мм и толщиной 1–2 мм. Одна поверхность каждого диска подвергалась сухой шлифовке с размером зерна шлифовального порошка $\sim 100 \mu\text{m}$. Кроме того, отколом фрагмента каждого диска готовились поверхности разрушения без механической обработки.

Оборудование

ФЛ возбуждалась УФ светодиодом UVTOP280TO39HS с длиной волны излучения 285 нм. Световод оптоволоконного спектрометра с ультранизким рассеянием света AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM помещался над тестируемым участком поверхности образца. Спектры ФЛ записаны в области 400–700 нм со спектральным разрешением 4 нм. Поскольку селенид цинка непрозрачен для возбуждающего светодиода света (285 нм), записанные спектры относились к тонкому (субмикронному) поверхностному слою образцов.

Спектр ФЛ ZnS

В исследуемой спектральной области лежит полоса 370–380 нм, относящаяся к краевому излучению, близкому к ширине запрещенной зоны (3.48 eV). Эта полоса характерна для кристаллов с правильным стехиометрическим строением, которая хорошо проявляется лишь в кристаллах с достаточно совершенной решеткой [7]. Кроме указанной полосы в спектре присутствуют полосы 445 нм, относящаяся к решеточному дефекту в виде междоузельного цинка (I_{Zn}) и плохо разрешенные полосы 486 и 520 нм, связанные с вакансией серы (V_{S}) и вакансией цинка (V_{Zn}) соответственно [8].

Механическое воздействие

Спектры ФЛ полированных и подвергнутых сухой шлифовке образцов керамик, полученных двумя методами, показаны на рис. 2. В образцах, полученных методом HP, в спектрах полированной и шлифованной поверхностей, а также поверхности скола, доминируют полосы 445, 486 и 520 нм, относящиеся к локальным решеточным дефектам; интенсивности этих полос до и после механического воздействия оставались неизменными. В то же время интенсивность полосы 370 нм заметно падает в спектре шлифованной поверхности, и полоса почти полностью исчезает в спектре поверхности откола.

В спектрах полированных образцов, полученных методом PVD, напротив, наиболее интенсивный пик принадлежит полосе 370 нм, тогда как полосы локальных дефектов с трудом выделяются на уровне шума. Как и в случае механического воздействия на образцы, полученные методом HP, интенсивность полосы 370 нм

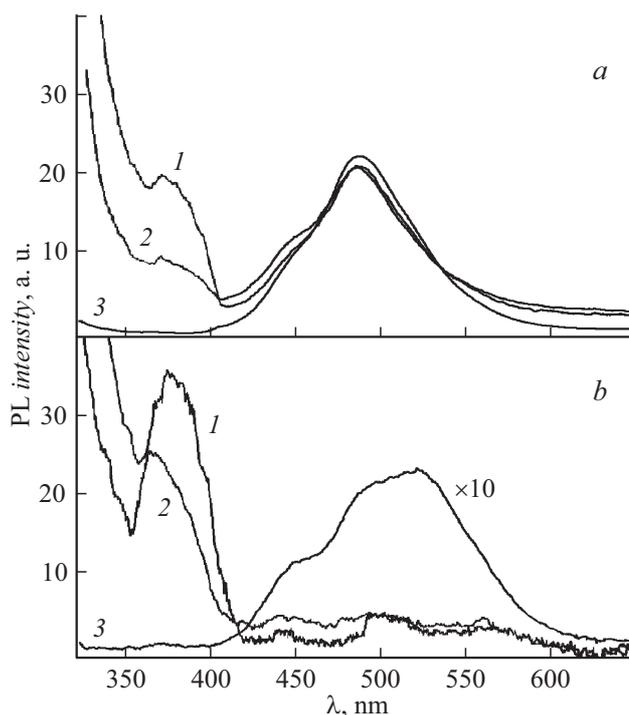


Рис. 2. Спектры ФЛ поверхностей керамик ZnS, полученных методами HP (a), PVD (b): полировка (1), обработка сухим абразивом (2), скол (3). Интенсивность спектра скола образца PVD (b) увеличена в 10 раз, чтобы выделить очень слабую полосу 370 нм в этом спектре.

снижается после абразивного воздействия и многократно уменьшается в спектре откола.

Обсуждение результатов

Спектроскопический подход к определению откликов структуры ZnS при механическом повреждении, имитирующем эрозию поверхности изделий, позволил определить характерные черты деградации материала на уровне строения кристаллической решетки. Падение интенсивности структурно-чувствительной полосы 370 нм показало уменьшение числа кристаллитов с неискаженной решеткой при абразивном воздействии и полное отсутствие неразрушенных/недеформированных кристаллических областей на поверхности скола. Хотя сравнение относительной интенсивности полосы 370 нм в спектрах керамик, полученных двумя методами, показывает, что многократно более крупные кристаллы в образце PVD имеют в спектре ФЛ более интенсивную полосу, чем в мелкозернистом материале (HP), эффект деградации кристаллической решетки при механическом воздействии был качественно идентичен в керамиках с различными физико-механическими свойствами,

Кроме того, в шлифованном образце PVD, состоящем преимущественно из крупных кристаллических зерен, пик экситонной полосы 370 нм сместился на 10–15 нм в

коротковолновую сторону, что свидетельствует о некотором увеличении ширины запрещенной зоны. Эффект может быть связан с изменением содержания кислорода в материале [9]. В то же время сдвига полосы 370 nm не наблюдалось в образце с мелкокристаллитной структурой, полученным методом горячего прессования.

Заключение

Метод ФТ позволяет оценить эрозионную стойкость керамики ZnS по изменению вклада в спектр ФЛ от совершенных кристаллитов, характеризующихся экситонной полосой 370 nm вблизи края запрещенной зоны. При абразивном воздействии, деформирующем и разрушающем кристаллиты, интенсивность полосы падает. В керамике с крупным (доли mm) зерном, кроме того, наблюдался коротковолновый сдвиг полосы 370 nm, что указывало на увеличение эффективной ширины запрещенной зоны. Полоса 370 nm почти полностью отсутствовала в спектрах поверхностей скола как мелко-, так и крупнозернистой керамики. Таким образом, деградация материала на уровне повреждения кристаллической решетки происходила в значительной степени независимо от микроскопической гетерогенности структуры.

Список литературы

- [1] Klein C.A., Pappis J. // Opt. Eng. 1986. Vol. 25. N 4. P. 519–531.
- [2] Coad E.J., Pickles C.S., Seward C.R., Jilbert G.H., Field J.E. // Proc. R. Soc. Lond. A 1998. Vol. 454. N 1968. P. 213–2385.
- [3] Johnson S.D., Kub F.J., Eddy Ch.R. jr. // ZnS/diamond composite coatings for infrared transmission applications formed by the aerosol deposition method. In: Window and Dome Technologies and Materials XIII / Ed. by R.W. Tustison, B.J. Zelinski. Proc. SPIE. SPIE. 2013. Vol. 8708. P. 1–12.
- [4] Yoder P., Vukobratovich D. // Design and mounting of windows, domes, and filters. In: Design and Analysis of Opto-Mechanical Assemblies / Ed. by P. Yoder, D. Vukobratovich. CRC Press. 2015. Ch. 6.
- [5] Jilbert G.H., Field J.E. // Wear 2000. Vol. 243. N 1–2. P. 6–17.
- [6] Chang C.S., He J.L., Lin Z.P. // Wear. 2003. Vol. 255. P. 115–120.
- [7] McCloy J.S., Potter B.G. // Opt. Mater. Express. 2013. Vol. 3. N 9. P. 1273–1278.
- [8] Kole A.K., Kumbhakar P. // Res. Phys. 2012. Vol. 2. P. 150–155.
- [9] Морозова Н.К., Мидерос Д.А., Данилевич Н.Д. // ФТП. 2009. Т. 43. С. 174–179.